



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 34 977 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 09 K 11/59
C 09 K 11/06
D 21 H 21/46

⑳ Aktenzeichen: 101 34 977.7
㉔ Anmeldetag: 24. 7. 2001
㉓ Offenlegungstag: 6. 2. 2003

DE 101 34 977 A 1

㉑ Anmelder:
Giesecke & Devrient GmbH, 81677 München, DE

㉒ Erfinder:
Schwenk, Gerhard, Dr., 82178 Puchheim, DE;
Scholz, Ulrich, Dr., 80335 München, DE; Stahr, Fritz,
82377 Penzberg, DE; Hoppe, Reiner, Dr., 90425
Nürnberg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:
DE 198 42 867 C2
DE 199 57 245 A1
DE 41 26 461 A1
DE 38 73 605 T2
EP 05 92 185 B1
DN 114:250807 CA;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

⑤4 Lumineszenzstoffe, ihre Herstellung und Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft einen Lumineszenzstoff, der ein mit mindestens einer lumineszenzfähigen Verbindung beladenes Schichtsilicat aufweist. Die lumineszenzfähige Verbindung ist bevorzugt ein kationischer Farbstoff, insbesondere ein im infraroten Spektralbereich lumineszierender Farbstoff. Das Schichtsilicat ist bevorzugt Sepiolith. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung des Lumineszenzstoffs sowie unter Verwendung des Lumineszenzstoffs hergestellte Wertdokumente und Sicherheitselemente.

DE 101 34 977 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Lumineszenzstoff, ein Verfahren zu seiner Herstellung, seine Verwendung als Sicherheits- oder Echtheitsmarkierung, Sicherheitselemente und Wertdokumente mit dem Lumineszenzstoff und ein Verfahren zur Herstellung der Sicherheitselemente und Wertdokumente.
- [0002] Bei der Herstellung von Wertdokumenten, worunter im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Banknoten, Scheckformulare, Aktien, Ausweise, Kreditkarten, Flugscheine und andere Urkunden und Dokumente sowie Etiketten, Siegel, Verpackungen und andere Elemente für die Produktsicherung zu verstehen sind, ist es besonders wichtig, Vorkehrungen gegen Verfälschung und/oder Maßnahmen zur Feststellung der Echtheit zu treffen. Neben den Merkmalen, die von jedermann ohne technische Hilfsmittel und ohne besonderes Fachwissen eindeutig zur Echtheitserkennung auf derartige Dokumente aufgebracht werden können, existieren auch Merkmale, die insbesondere bei der Prüfung durch Automaten erkannt bzw. eingesetzt werden können. Dazu gehören optische Merkmale, die bei Bestrahlung mit einer Anregungslichtquelle lumineszieren.
- [0003] Unter Lumineszenz versteht man die Emission von Licht im sichtbaren, UV- und IR-Spektralbereich nach Energiezufuhr. Sie umfasst Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen.
- [0004] Die Absicherung von Wertdokumenten gegen Fälschung mittels lumineszierender Substanzen ist seit längerem bekannt. Die lumineszierenden Substanzen können im sichtbaren und/oder nicht sichtbaren Wellenlängenbereich emittieren und im sichtbaren und/oder nicht sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren. Vorzugsweise werden Substanzen verwendet, bei denen entweder die Absorption oder die Emission außerhalb des sichtbaren Spektrums liegen.
- [0005] Liegen die Emissionen bei Wellenlängen zwischen circa 400 nm und circa 700 nm, sind die lumineszierenden Substanzen bei geeigneter Anregung mit dem Auge nachweisbar. Für manche Anwendungen ist dies erwünscht, zum Beispiel bei der Echtheitsüberprüfung durch Beleuchtung mit UV-Licht. Für andere Anwendungen ist es hingegen von Vorteil, wenn die Emission außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegt, beispielsweise im nahen Infrarotbereich, da dann spezielle Detektoren zum Nachweis der Stoffe notwendig sind.
- [0006] Die Eigenschaft der Lumineszenz ist bei Mineralien und bei organischen Verbindungen zwar relativ weit verbreitet, als Pigmente eignen sich jedoch nur wenige. Besonders schwierig wird es, wenn die Substanzen den Erfordernissen des Drucks von Sicherheitsdokumenten gerecht werden sollen, da hier zusätzlich zu den üblichen Anforderungen, wie einfache, preiswerte Herstellbarkeit, gute Dispergierbarkeit und Benetzbarkeit, etc., hohe Anforderungen an die chemischen und physikalischen Echtheiten gestellt werden.
- [0007] Es ist bekannt, Farbstoffe als Echtheitsmerkmal in Harze einzubetten. Aus EP 0 592 185 B1 ist beispielsweise eine fluoreszierende Dispersions-Druckfarbe bekannt, die eine feste Lösung fluoreszierender Farbstoffe in Triazintoluol-sulfonamid/Formaldehydharz dispergiert in einem Alkydharz-Lack enthält.
- [0008] Aus DE 41 26 461 A1 sind farbstoffbeladene anorganische Molekularsiebe bekannt, bei denen mindestens ein wasserunlöslicher organischer Farbstoff mit einer Molekülgröße, die höchstens der Größe der Hohlräume des Molekularsiebs entspricht und größer ist als dessen freier Porendurchmesser, irreversibel in die Hohlraumstruktur des Molekularsiebs eingebaut ist. Als Molekularsiebe sind Zeolithe bevorzugt, geeignete Farbstoffe sind beispielsweise Indigo und indigoide Farbstoffe, Fulgide, bestimmte Porphyrine und Cyanine. Die Molekularsieb/Pigment-Systeme sind insbesondere unter dem Gesichtspunkt ihrer Eignung als optische Datenspeichersubstanzen für WORM (Wright-Once-Read-Many)- und EDRAW (Erasable-Direct-Read-After-Write)-Speicher ausgewählt. WORM-Farbstoffe werden durch Licht geeigneter Energie und Wellenlänge zerstört, EDRAW-Farbstoffe werden reversibel verändert, zum Beispiel durch Konformationsänderung, Keto-Enol-Tautomerie, etc.
- [0009] Die bekannten Systeme sind teilweise aufwändig und kostspielig in der Herstellung, schwer von Lösungsmitteln oder Dispersionsmitteln benetzbar, oder in Trägersystemen, wie Druckfarben nicht leicht dispergierbar. Insbesondere aber sind sie verbesserungsbedürftig hinsichtlich Lebensdauer und Stabilität, das heißt hinsichtlich der Echtheitseigenschaften, die für die Herstellung von Dokumenten gefordert werden.
- [0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Lumineszenzstoff hoher Lebensdauer und Stabilität bereitzustellen, der für Sicherheitsdrucke geeignet ist.
- [0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es außerdem, ein einfaches Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffs anzugeben.
- [0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ferner, Wertdokumente und Sicherheitselemente, die den erfindungsgemäßen Lumineszenzstoff enthalten, und Verfahren zu ihrer Herstellung, bereitzustellen.
- [0013] Die Aufgaben werden gelöst durch die in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Gegenstände. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.
- [0014] Bei dem erfindungsgemäßen Lumineszenzstoff sind zur Lumineszenz befähigte Verbindungen, bevorzugt kationische Farbstoffe, an ein Schichtsilicat, bevorzugt Sepiolith, adsorbiert. Alternativ zu oder zusammen mit den lumineszenzfähigen Verbindungen können nicht lumineszenzfähige kationische Farbstoffe adsorbiert werden.
- [0015] Schichtsilicate, insbesondere mit kanalartiger Struktur wie bei Sepiolith, haben sich erfindungsgemäß als hervorragendes Adsorptionsmittel für die gewünschten lumineszenzfähigen Verbindungen und Chromophore erwiesen. Die Verbindungen werden zwischen die Schichten bzw. in die kanalartigen Hohlräume des Wirtsgitters eingelagert und sind dadurch gegen äußere Einflüsse, wie zum Beispiel Chemikalien, Hitze, Licht, gut geschützt, das heißt die Stabilität der Pigmente auf Schichtsilicat-Basis erfüllt höchste Echtheitsanforderungen, wie sie für den Banknotendruck gefordert werden. Auch nach vielen Jahren sind keine nennenswerten Veränderungen der Pigmente festzustellen.
- [0016] Einige Farbstoffe, die ohne das Wirtsgitter keine stabile Lumineszenz zeigen, weisen eine stabile messbare Lumineszenz auf, wenn sie mit dem Schichtsilicat-Wirtsgitter kombiniert werden.
- [0017] Da das Schichtsilicat nicht nur mit einer, sondern gleichzeitig mit jeder gewünschten Mischung von lumineszierenden Verbindungen und/oder chromophoren Verbindungen beladen werden kann, sind Pigmente erhältlich, die als Einkomponentensystem mehrere gewünschte Eigenschaften in sich vereinigen. Dadurch wird eine wesentlich vereinfachte Weiterverarbeitung erreicht. Beispielsweise beim Bedrucken von Papier lassen sich die Eigenschaften der Druck-

farbe gezielt steuern. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass durch das Verarbeiten von Einkomponentensystemen wesentlich einfacher Produkte mit einheitlichen Eigenschaften erhalten werden als dies mit Zwei- oder Mehrkomponentensystemen möglich ist, wenngleich das Verarbeiten von Zwei- oder Mehrkomponentensystemen gemäß der Erfindung nicht ausgeschlossen ist.

[0018] Durch die Adsorption werden zudem die an sich schwer mahlbaren lumineszenzfähigen Verbindungen und Farbstoffe in eine leicht dispergierbare und benetzbare Form überführt, was die Verarbeitung, beispielsweise zu Druckfarben, erleichtert. Diese Vorteile sind besonders deutlich, wenn Sepiolith als Schichtsilicat verwendet wird.

[0019] Das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe ist unkompliziert und erfordert keine teuren Rohstoffe.

[0020] Der erfindungsgemäße Lumineszenzstoff kann hergestellt werden durch Lösen oder Dispergieren einer lumineszenzfähigen Verbindung in einem Lösungsmittel bzw. Dispersionsmittel, Dispergieren eines Schichtsilicats in der Lösung oder Dispersion der lumineszenzfähigen Verbindung, Adsorbieren der lumineszenzfähigen Verbindung an das Schichtsilicat unter Bildung eines lumineszenzfähigen Adsorptionskomplexes, vorzugsweise Einstellen der Dispersion auf einen sauren pH-Wert, und Abtrennen des Adsorptionskomplexes.

[0021] Die Reihenfolge des Mischens von lumineszenzfähiger Verbindung und Schichtsilicat ist beliebig, das heißt es kann entweder das Schichtsilicat zu der Lösung oder Dispersion der lumineszenzfähigen Verbindung zugegeben werden oder die lumineszenzfähige Verbindung zu der Lösung oder Dispersion des Schichtsilicats.

[0022] Als Wirtsgitter zur Herstellung des erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffs sind grundsätzlich alle Schichtsilicate (Phyllosilicate) geeignet. Beispiele dafür sind Talk, Pyrophyllit, Glimmer und Illit, Kaolin, Smektit und Vermiculit, Bentonite, Sepiolith und Attapulgit. Besonders bevorzugt ist Sepiolith.

[0023] Sepiolith ist eher ein den Amphibolen zuzurechnendes Inosilicat der chemischen Zusammensetzung $Mg_4(OH)_2Si_6O_{15} \cdot nH_2O$ (mit n zwischen 2 und 6), das aus einem Gemenge feinsten Nadelchen (α -Sepiolith) in einer amorphen Grundmasse (β -Sepiolith) besteht. Sepiolith ist ein Phyllosilicat, bei dem die "freien" Sauerstoffatome der Si-catschichten in Bändern abwechselnd nach oben und unten gerichtet und über Magnesiumhydroxidschichten verknüpft sind. Hierdurch entsteht eine Raumnetzstruktur mit kanalartigen Hohlräumen, in denen sich Wasser befindet.

[0024] Das Schichtsilicat wird bevorzugt in feinpulvriger Form eingesetzt. Sepiolith beispielsweise wird bevorzugt nicht in Form der natürlich vorkommenden Sepiolith-Agglomerate verwendet, sondern vor der Adsorption der lumineszenzfähigen Verbindung einem Mikronisierungs-Verfahren unterzogen. Je nach Mikronisierungs-Verfahren entstehen dabei etwa 1 bis 45 μm große Aggregate von Faserbündeln (trockene Mikronisierung), etwa 1 bis 5 μm große Bündel aus Mikrofasern oder etwa 0,1 bis 2,0 μm große Einzelfasern (halbtrockene Mikronisierung bzw. nasse Mikronisierung). Derartige mikronisierte Sepiolithe sind unter den Bezeichnungen "PANSIL" und "PANGEL" von Tolsa, S. A. erhältlich. Für die erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe wird bevorzugt Sepiolith mit bis zu 20 μm großen Faserbündeln verwendet.

[0025] Zur Unterstützung der Adsorption der organischen lumineszenzfähigen Verbindung kann das Schichtsilicat vor der Adsorption organophil belegt werden, zum Beispiel mit quarternären Ammoniumsalzen.

[0026] Zur Adsorption wird die lumineszenzfähige Verbindung bevorzugt in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, gelöst, jedoch ist auch die Adsorption aus einer Dispersion der lumineszenzfähigen Verbindung möglich. Es wird darauf hingewiesen, dass "eine" lumineszenzfähige Verbindung im Sinne dieser Erfindung stets als "mindestens eine" lumineszenzfähige Verbindung zu verstehen ist.

[0027] Die lumineszenzfähige Verbindung wird durch intensiven Kontakt mit dem Schichtsilicat, bevorzugt dem Sepiolith, an diesem adsorbiert, wobei ein lumineszenzfähiger Adsorptionskomplex entsteht. Der intensive Kontakt kann beispielsweise durch mehrstündiges Rühren der Dispersion aus lumineszenzfähiger Verbindung und Schichtsilicat sichergestellt werden. Bevorzugt wird der Kontakt mehr als 3 Stunden lang, besonders bevorzugt mehr als 5 Stunden lang, ganz besonders bevorzugt mehr als 10 Stunden lang aufrechterhalten. Bevorzugte Adsorptionsbedingungen sind etwa 10 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von ca. 3.

[0028] Angestrebt wird eine möglichst vollständige Adsorption der lumineszenzfähigen Verbindung an dem Schichtsilicat. Diese Adsorption ist in der Regel schon nach kurzer Zeit, üblicherweise in maximal 2 bis 4 Stunden, erreicht. Eine längere Kontaktzeit verbessert jedoch die Echtheitseigenschaften des Lumineszenzstoffs.

[0029] Anschließend wird der pH vorzugsweise auf einen Wert von 2 bis 6, besonders bevorzugt 3 bis 5, eingestellt, bevorzugt mit einer schwachen anorganischen Säure, zum Beispiel Essigsäure. Danach kann der gebildete Adsorptionskomplex abgetrennt werden, beispielsweise durch Abfiltrieren oder Abnutschen. Bevorzugt wird der Adsorptionskomplex anschließend ausgewaschen (neutralgewaschen) und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bevorzugt bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei mehr als 50°C.

[0030] Die lumineszenzfähigen Verbindungen, mit denen das Schichtsilicat beladen wird, sind bevorzugt kationische Verbindungen, insbesondere kationische Farbstoffe. Es können jedoch auch farblose Verbindungen sein. Besonders bevorzugt sind zur infraroten Lumineszenz in Lösung befähigte Farbstoffe oder farblose Verbindungen, denn die mit zunehmender Emissionswellenlänge im IR-Spektralbereich schwierige Nachweisbarkeit bestimmter Lumineszenzen kann sehr vorteilhaft zur Erhöhung des Fälschungsschutzes genutzt werden. Am meisten bevorzugt sind kationische, im nahen IR-Spektralbereich fluoreszierende Farbstoffe.

[0031] Verbindungsklassen, die im infraroten Spektralbereich lumineszieren, sind beispielsweise Phenoxazine, Phenothiazine, Cyanine wie Indotricarbocyanine und Thiatricarbocyanine, Phthal- und Naphthalocyanine, Indolium- und Pyriliumderivate, Seltenerd-Chelate und organische Seltenerd-Komplexe.

[0032] Besonders gut eignen sich kationische Farbstoffe mit ungesättigten Ammonium-, Oxonium- oder Pyriliumfunktionen sowie Indigo und indigoide Farbstoffe.

[0033] Nachfolgend sind einige bevorzugte lumineszenzfähige Verbindungen beispielhaft genannt:

Aus der Klasse der Phenoxazine und Phenothiazine beispielsweise 5,9-Diaminobenz[a]phenoxazonium-perchlorat (Cresyl Violet), 9-Diethylamino-5H-benzo(a)phenoxazin-5-on (Phenoxazon 9), 5-Amino-9-diethyliminobenzo[a]phenoxazonium-perchlorat (Nilblau), 3-Diethylamino-7-diethyliminophenoxazonium-perchlorat (Oxazin 1), Phenoxazin-5-

- ium, 3,7-bis(diethylamino)-1-ethoxy-, chlorid (Basic Blue 3), 3-Ethylamino-7-ethylimino-2,8-dimethylphenoxazin-5-ium-perchlorat (Oxazin 4), 9-Ethylamino-5-ethylimino-10-methyl-5H-benzo(a)phenoxazonium-perchlorat (Oxazin 170), Oxazin 750.
- [0034] Aus der Klasse der Cyanine beispielsweise 3-Diethylthiadibocycyanin iodid (DTDCI), 1,1',3,3',3',3'-Hexamethylindodicarbocyanin iodid (HIDCI), 1,1',3,3',3',3'-Hexamethylindotricarbocyanin-Salz (HITCI), 1,1',3,3',3',3'-Hexamethyl-4,4',5,5'-dibenzo-2,2'-indotricarbocyanin-Salz (HDITCI), 1,1'-Diethyl-4,4'-carbocyanin-iodid (Cryptocyanin), 1,1'-Diethyl-2,2'-dicarbocyanin-iodid (DDI), 3,3'-Dimethyloxatricarbocyanin-iodid (Methyl-DOTCI), 3,3'-Diethylthiadicarbocyanin-Iodid (DTTICI), 3,3'-Diethyl-9,11-neopentylthiadicarbocyanin-iodid (DNITTCI), 3,3'-Diethyl-4,4',5,5'-dibenzothiadicarbocyanin-iodid (DDTTICI), 1,2'-Diethyl-4,4'-dicarbocyanin-Salz (DDCI-4), 4,5-Benzoindotricarbocyanin (IR 125).
- [0035] Aus der Klasse der Pyriliumderivate beispielsweise 1-Benzopyrylium, 8-[[3-[(6,7-dihydro-2,4-diphenyl-5H-1-benzopyran-8-yl)methylen]-1-cyclohexen-1-yl)methylen]-5,6,7,8-tetrahydro-2,4-diphenyl-, perchlorat (IR 5), 1-Benzothiopyrylium, 4-[2-[2-chloro-3-[(2-phenyl-4H-1-benzothiopyran-4-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-2-phenyl-, perchlorat (IR 26), 4-[2-[2-Chlor-3-[(2-phenyl-4H-1-benzopyran-4-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-2-phenyl-1-benzopyryliumperchlorat (IR 27), 4-[2-[3-[(2,6-Diphenyl-4H-thiopyran-4-yliden)-ethyliden]-2-phenyl]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-2,6-diphenylthiopyryliumtetrafluoroborat (IR 1040), 4-[2-[1-Chlor-6-(2,6-diphenyl-4H-thiopyran-4-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-2-yl]ethenyl]-2,6-diphenylthiopyryliumtetrafluoroborat (IR 1061), 8-[[3-[(6,7-Dihydro-2,4-diphenyl-5H-1-benzopyran-8-yl)-methylen]-2-phenyl-1-cyclohexen-1-yl]-methylen]-2,4-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-benzopyryliumtetrafluoroborat (IR 1100), 8-[[3-[(6,7-Dihydro-2,4-diphenyl-5H-1-benzopyran-8-yl)-methylen]-2-phenyl-1-cyclopenten-1-yl]-methylen]-2,4-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-benzopyryliumtetrafluoroborat (IR 1135).
- [0036] Aus der Klasse der Indoliumderivate beispielsweise Benz[e]indolium, 2-[2-[3-[[1,3-dihydro-1,1-dimethyl-3-(3-sulfopropyl)-2H-benz[e]indol-2-yliden]ethylen]-2-[4-(ethoxycarbonyl)-1-piperazinyl]-1-cyclopenten-1-yl]ethenyl]-1,1-dimethyl-3-(3-sulfopropyl)-Betain (IR 144), 2-[2-[2-Chlor-3-[(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium-perchlorat (IR 786), 2-[2-[3-[(3,3-Dimethyl-1-propylindolin-2-yliden)-ethyliden]-2(phenylthio)-1-(cyclohexen-1-yl)ethenyl]-3,3-dimethyl-1-propyl-3H-indoliumperchlorat (IR 792), 1-Butyl-2-[2-[3-[(1-butyl-6-chlor-2H-benz[cd]indol-2-yliden)-ethyliden]-2-chlor-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-6-chlor-benz[cd]indoliumtetrafluoroborat (IR 1048), 1-Butyl-2-[2-[3-[(1-butyl-6-chlor-2H-benz[cd]indol-2-yliden)-ethyliden]-2-chlor-5-methyl-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-6-chlorbenz[cd]indoliumtetrafluoroborat (IR 1050), 6-Chlor-2-[2-[3-[(6-chlor-1-ethyl-2H-benz[cd]indol-2-yliden)-ethyliden]-2-phenyl-1-cyclopenten-1-yl]ethenyl]-1-ethylbenz[cd]indoliumtetrafluoroborat (IR 1051).
- [0037] Bei den vorstehend genannten Verbindungen handelt es sich um Farbstoffe, die als IR-Laser-Farbstoffe oder Q-Switch Anwendung finden.
- [0038] Bevorzugte Beispiele aus der Klasse der Phthalo- und Naphthalocyanine sind 5,9,14,18,23,27,32,36-Octabutoxy-2,3-naphthalocyanin, Kupfer(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-Octabutoxy-naphthalocyanin, Nickel(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-Octabutoxy-2,3-naphthalocyanin, 2,11,20,29-Tetratert.-butyl-2,3-naphthalocyanin, Vandy-5,14,23,32-tetra-phenyl-2,3-naphthalocyanin, Vandy-3,10,17,24-tetra-tert.-butyl-1,8,15,22-tetrakisdimethylamino-29H,31H-phthalocyanin, Zinn(II)-2,3-naphthalocyanin, Zinn(IV)-2,3-naphthalocyanin dichlorid, Silicium(IV) 2,3-naphthalocyanindihydroxid, Silicium(IV) 2,3-naphthalocyanin-dioctyloxid, Kupfer(II) 2,3-naphthalocyanin, Gallium(III) 2,3-naphthalocyanin chlorid, Kobalt(II) 2,3-naphthalocyanin, Kupfer(II) phthalocyanin, Kupfer(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanin, Aluminium-1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-naphthalocyanin-triethylsiloxid, Aluminium-1,8,15,22-tetrakis(phenylthio)-29H,31H-phthalocyanin-hydroxid, Aluminium-2,9,16,23-tetrakis(phenylthio)-29H,31H-naphthalocyanin-hydroxid, Aluminium-1,8,15,22-tetraphenoxy-29H,31H-naphthalocyanin-hydroxid, Aluminium-2,9,16,23-phenoxy-29H,31H-naphthalocyanin-hydroxid.
- [0039] Die vorgenannten substituierten und unsubstituierten Phthalo- und Naphthalocyanine, mit und ohne Metallkomplexbildung, sind NIR-Absorber oder NIR-Fluoreszenzstoffe (NIR = naher Infrarotbereich).
- [0040] Weitere vorteilhaft verwendbare lumineszenzfähige Verbindungsklassen sind Rhodamine, Pyranine, Triphenylmethanfarbstoffe, Stilbene, Seltenerd-Chelate und organische Seltenerd-Komplexe (sichtbar fluoreszierende), Acridine, Chinacridone, Coumarine, Benzoflavine, Phloxin, Chromotroensäure, Methylumbelliferon, Benzochinolin, Morin, Naphthionsäure, Pteridine, Rubren, Safranine, Isoalloxazine.
- [0041] Verbindungen aus diesen Klassen können alleine oder in Kombination mit den vorstehend genannten, im infraroten Spektralbereich lumineszierenden Verbindungen verwendet werden.
- [0042] Beispiele für homo- und heteroaromatische Verbindungen, die unter Tageslicht unsichtbar sind und mit 365 nm angeregt intensive Fluoreszenz zeigen, sind 2,2'-(2,5-Thiophenediyl)-bis(5-(1,1-dimethylethyl))-benzoxazol, 4,4'-Bis(1,3,5-triazinylamino)stilben-2,2'-disulfonsäure, Oxazinone, Chinazolinone, Chinophthalone, Europium- und Terbium- und andere Seltenerd-Chelate.
- [0043] Bestimmte Verbindungen werden erst durch Adsorption an das Schichtsilicat stabil lumineszenzfähig. In Abwesenheit des Schichtsilicats zeigen sie jedoch keine stabile Lumineszenz. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn Sepiolith als Schichtsilicat verwendet wird. Besonders ausgeprägt ist der Effekt außerdem bei im IR-Spektralbereich lumineszierenden Farbstoffen. Dieser Effekt tritt beispielsweise bei den Verbindungen der Beispiele 1 und 2 auf. Der Grund für diese Besonderheit liegt wahrscheinlich darin, dass bei der Einlagerung in das Schichtsilicat Wechselwirkungen zwischen der eingelagerten Verbindung und dem Schichtsilicat auftreten, wodurch die elektronischen Niveaus der eingelagerten Verbindungen verändert werden.
- [0044] Erfindungsgemäß können verschiedene lumineszenzfähige Verbindungen, die in verschiedenen Spektralbereichen lumineszieren, gemeinsam in ein Schichtsilicat eingelagert werden. Bevorzugt luminesziert mindestens eine der Verbindungen im IR-Spektralbereich, besonders bevorzugt im nahen IR. Auf diese Weise lassen sich durch Variation von Art und Menge der eingelagerten lumineszenzfähigen Verbindungen eine beträchtliche Anzahl unterscheidbarer Kombinationen erzielen.

[0045] Zusätzlich oder alternativ zu der lumineszenzfähigen Verbindung oder dem Gemisch lumineszenzfähiger Verbindungen können auch nicht lumineszenzfähige kationische Farbstoffe in Schichtsilicate eingelagert werden. Die nicht-lumineszenzfähigen Farbstoffe werden ähnlich stabil gebunden wie die lumineszenzfähigen Verbindungen, das heißt, die Adsorptionskomplexe aus Schichtsilicat und nicht lumineszenzfähigem Farbstoff erfüllen ebenfalls die strengen Echtheitsanforderungen, wie sie im Sicherheits- und Wertdokumentbereich gefordert werden. Sie sind insbesondere dann einsetzbar, wenn nicht Echtheitssicherung (Überprüfbarkeit der Echtheit), sondern ausschließlich Inhaltssicherung (Sicherung gegen Verfälschung) gewünscht wird. 5

[0046] Der Gewichtsanteil der fluoreszenzfähigen Verbindung und/oder des nicht fluoreszenzfähigen kationischen Farbstoffs an dem Lumineszenzstoff beträgt etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-%.

[0047] Der markanteste Vorteil der erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe, die hervorragende Echtheitseigenschaft, kommt insbesondere dann zum Tragen, wenn Sepiolith als Schichtsilicat verwendet wird. 10

[0048] Der erfindungsgemäße Lumineszenzstoff kann in üblichen Verfahren bei der Herstellung von Dokumenten eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wird der Adsorptions-Komplex, der nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich ist, nach der Trocknung gegebenenfalls z. B. mit einer Hammermühle desagglomeriert und dann beispielsweise in einem geeigneten Bindemittel angerieben und mittels eines geeigneten Auftragsverfahrens auf ein Substrat eingebracht. Neben der Aufbringung auf ein Wertdokument als Bestandteil einer Druckfarbe können die erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe auf andere Weise in ein Wertdokument eingebracht werden. Beispielsweise ist das Einbringen in das Volumen eines Gegenstandes, wie ein Zumischen der Lumineszenzstoffe zur Papiermasse oder Kunststoffmasse bei der Herstellung eines Wertdokuments auf der Basis von Papier oder Kunststoff möglich. Ebenso können die Lumineszenzstoffe auf oder in einem Kunststoffträgermaterial vorgesehen werden, welches beispielsweise wiederum zumindest teilweise in die Papiermasse eingebettet werden kann. Das Trägermaterial basiert auf einem geeigneten Polymer, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), und kann die Form eines Sicherheitsfadens, einer Melierfaser oder einer Planchette haben. Der Lumineszenzstoff lässt sich auch direkt in das Material eines zu sichernden Produkts, zum Beispiel in Gehäuse und Plastikflaschen, einbringen. 15 20

[0049] Das Kunststoff- oder Papierträgermaterial kann jedoch auch an jedem beliebigen anderen Gegenstand, zum Beispiel zur Produktsicherung, befestigt werden. Das Trägermaterial ist in diesem Fall vorzugsweise in Form eines Etiketts ausgebildet. Wenn das Trägermaterial Bestandteil des zu sichernden Produkts ist, ist auch jede andere Formgebung möglich, beispielsweise als Aufreißfaden. 25

[0050] In bestimmten Anwendungsfällen ist es vorteilhaft, den Lumineszenzstoff als unsichtbare Beschichtung auf dem Wertdokument vorzusehen. Sie kann dabei vollflächig oder in Form bestimmter Muster oder alphanumerischer Zeichen vorliegen. Um die Unsichtbarkeit des Lumineszenzstoffs zu gewährleisten, wird in der Druckfarbe oder dem Beschichtungslack entweder ein farbloser Lumineszenzstoff oder ein farbiger Lumineszenzstoff in einer so geringen Konzentration verwendet, dass die Transparenz der Beschichtung noch gewährleistet ist. 30

[0051] Die erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe werden üblicherweise in Form von Pigmenten verarbeitet. Zur besseren Verarbeitung oder zur Erhöhung ihrer mechanischen Stabilität können die Pigmente insbesondere als individuell verkapselte Pigmentpartikel vorliegen oder mit einer anorganischen oder organischen Beschichtung überzogen werden. Beispielsweise werden die einzelnen Pigmentteilchen hierzu mit einer Silicathülle umgeben und lassen sich so leichter in unterschiedlichen Medien dispergieren. Ebenso können verschiedene Pigmentpartikel einer Kombination gemeinsam verkapselt werden, zum Beispiel in Fasern, Fäden, Silicathüllen. So ist es nicht mehr möglich, den "Code" der Kombination nachträglich zu verändern. Unter "Verkapselung" ist dabei ein vollständiges Umhüllen der Pigmentpartikel zu verstehen, während mit "Beschichtung" auch das teilweise Umhüllen der Pigmentpartikel gemeint ist. 35 40

[0052] Die Erfindung wird im Folgenden anhand nicht beschränkender Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

[0053] 20 g 3-Diethylamino-7-diethyliminophenoxazonium-perchlorat werden in 2 kg Wasser circa 10 Minuten lang bis zur Lösung gerührt. Dann werden schrittweise 0,98 kg Sepiolith (Korngröße < 20 µm) zugegeben und insgesamt 5,5 kg Wasser nachdosiert. Dieses Gemisch wird über Nacht gerührt, mit 3 Litern 20%-iger Essigsäure versetzt und anschließend über eine geeignete Porzellannutsche abgesaugt. Dann wird neutralgewaschen und bei 85°C getrocknet. Reibt man 1 Gew.-% des getrockneten Produkts mit einem druckfertigen handelsüblichen Offsetfirmis an und stellt gewogene Andrucke am Prüfbau von 1,5 g/m² auf Banknotenpapier her, so erhält man eine für den maschinellen Nachweis ausreichende Signalintensität im nahen Infrarot. Der Andruck weist nach ausreichender Trocknungszeit eine Echtheit auf, wie sie im Banknotendruck gefordert wird. Die Echtheit wird nach DIN-Norm 16 554 geprüft. 45 50

Beispiel 2

[0054] 200 mg 1,1',3,3',3'-Hexamethylindotricarbocyanin-iodid und 9,8 g Sepiolith (Korngröße < 20 µm) werden in 750 ml Wasser über Nacht suspendiert, dann wie in Beispiel 1 mit Essigsäure angesäuert und anschließend abgenutscht. Nach Neutralwaschen wird ebenfalls bei 85°C getrocknet und wie in Beispiel 1 auf Echtheit geprüft. 55

Beispiel 3

[0055] 1,5 g 4,4'-Bis(1,3,5-triazinylamino)stilben-2,2'-disulfonsäure werden analog Beispiel 2 präpariert, jedoch nur 8,5 g Sepiolith eingesetzt. Das getrocknete Produkt wird in einem Polyamidlack (Benzin/Alkohol) angerieben und auf Polyesterfolie (36 µm, Hostaphan geprimert) gerakelt. Es ist eine ultramarinblaue Fluoreszenz unter UV (365 nm) entstanden. 60 65

DE 101 34 977 A 1

Beispiel 4

[0056] 1,5 g Europium-tris-thenoyltrifluoracetone wird wie in Beispiel 3 präpariert. Das fertige Produkt ergibt in dem in Beispiel 3 genannten Polyamidlack einen brillant fluoreszierenden Film.

DIN-Norm Nr. 16 554

[0057] Ein Echtheitstest nach DIN-Norm wird unter der Nummer 16 554, Kugelschreiber-Minen Schriftqualität, "3.6. Prüfung der Lösemittel- und Chemikalienechtheit", Abschnitt 3.6.1.2, beschrieben.

[0058] Bettet man den gemäß Beispiel 1 erhaltenen Lumineszenzstoff in Papier ein und unterwirft ihn der in DIN 16 554 beschriebenen Behandlung durch die fünf Medien, so lässt sich für alle Medien eine um ein Mehrfaches verbesserte Fluoreszenzstabilität demonstrieren, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1

Medium	Restfluoreszenz in %		Verbesserung x-fach (gerundet)
	Komplex	Farbstoff	
Wasser	125	72	2
Alkohol	120	22	5
Salzsäure	135	9	15
Ammoniaklösung	100	53	2
Chloramin T	80	13	6

[0059] Anstelle des in der Norm vorgesehenen Chloramin T wurde zur besseren und reproduzierbaren Handhabung 10%-ige NaOCl-Lösung und statt Ammoniaklösung 2%-ige NaOH-Lösung verwendet.

[0060] Eine Einbringung des Lumineszenzstoffs in Druckfarben oder Fasern statt in Papier bringt analoge Ergebnisse.

Patentansprüche

1. Lumineszenzstoff, aufweisend ein mit mindestens einer lumineszenzfähigen Verbindung beladenes Silicat, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Silicat ein Schichtsilicat ist.

2. Lumineszenzstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silicat Sepiolith ist.

3. Lumineszenzstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszenzfähige Verbindung ein kationischer Farbstoff ist.

4. Lumineszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszenzfähige Verbindung eine im infraroten Spektralbereich, bevorzugt im nahen Infrarot, lumineszierende Verbindung ist.

5. Lumineszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszenzfähige Verbindung mindestens eine Verbindung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus: Phenoxazinen, Phenothiazinen, Cyaninen, bevorzugt Indotricarbocyaninen und Thiaticarbocyaninen, Phthalocyaninen, Naphthalocyaninen, Indolumderivaten, Pyriliumderivaten, Seltenerd-Chelaten und organischen Komplexen.

6. Lumineszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszenzfähige Verbindung mindestens eine Verbindung ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Rhodaminen, Pyraninen, Triphenylmethanfarbstoffen, Stilbenen, im sichtbaren Bereich lumineszierenden Seltenerd-Chelaten, organischen Komplexen, Acridinen, Chinacridonen, Coumarinen, Benzoflavinen, Phloxin, Chromotriosäure, Methylumbelliferon, Benzochinolin, Morin, Naphthionsäure, Pteridinen, Rubren, Safraninen und Isoalloxazinen.

7. Lumineszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er verschiedene lumineszenzfähige Verbindungen enthält, von denen mindestens eine im nahen Infrarotbereich luminesziert.

8. Lumineszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszenzfähige Verbindung eine Verbindung ist, die erst nach Adsorption eine messbare Lumineszenz zeigt.

9. Lumineszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich oder alternativ zu der mindestens einen lumineszenzfähigen Verbindung mindestens einen nichtlumineszenzfähigen kationischen Farbstoff enthält.

10. Lumineszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an fluoreszenzfähiger Verbindung und/oder kationischem Farbstoff 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-%, beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Lumineszenzstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 10, folgende Schritte aufweisend:

a) Lösen oder Dispergieren mindestens einer lumineszenzfähigen Verbindung in einem Lösungsmittel oder Dispersionsmittel,

b) Dispergieren eines Schichtsilicats in der Lösung oder Dispersion der lumineszenzfähigen Verbindung,

c) Adsorbieren der lumineszenzfähigen Verbindung an das Schichtsilicat unter Bildung eines lumineszenzfähigen Adsorptionskomplexes,

d) vorzugsweise Einstellen der Dispersion auf einen sauren pH-Wert, und

e) Abtrennen des Adsorptionskomplexes.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorbieren der lumineszenzfähigen Verbin-

DE 101 34 977 A 1

dung über einen Zeitraum von mindestens 3 Stunden, bevorzugt mindestens 5 Stunden, erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion in Schritt d) auf einen pH-Wert von 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 5, eingestellt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der abgetrennte Adsorptionskomplex neutralgewaschen und getrocknet wird.

15. Verwendung eines Lumineszenzstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Sicherheits- oder Echtheitsmarkierung für Gegenstände, insbesondere Wertdokumente und Wertpapiere.

16. Sicherheitselement, aufweisend ein Trägermaterial und mindestens einen Lumineszenzstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

17. Sicherheitselement nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Papier oder Kunststoff ist.

18. Sicherheitselement nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial als Sicherheitsfaden, Planchette oder Melierfaser ausgebildet ist.

19. Sicherheitselement nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es als Streifen oder Band oder als Etikett ausgebildet ist.

20. Sicherheitselement nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Lumineszenzstoff in das Trägermaterial eingebettet oder auf das Trägermaterial aufgebracht ist.

21. Wertdokument, aufweisend mindestens einen Lumineszenzstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

22. Wertdokument nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es aus Papier oder Kunststoff besteht.

23. Wertdokument nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Lumineszenzstoff in das Volumen des Wertdokuments eingearbeitet ist oder in einer auf dem Wertdokument aufgetragenen Schicht vorliegt.

24. Wertdokument nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Lumineszenzstoff als unsichtbare Echtheitsmarkierung vorgesehen ist.

25. Wertdokument nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Lumineszenzstoff Bestandteil einer Druckfarbe ist.

26. Wertdokument nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Wertdokument ein Sicherheitselement gemäß einem der Ansprüche 16 bis 20 aufweist.

27. Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitselements gemäß einem der Ansprüche 16 bis 20 oder eines Wertdokuments gemäß einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lumineszenzstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 auf das Sicherheitselement oder das Wertdokument aufgedruckt wird oder in das Volumen des Sicherheitselements oder des Wertdokuments eingearbeitet wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Lumineszenzstoff einer Druckfarbe zugesetzt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Lumineszenzstoff dem Wertdokument durch den Lumineszenzstoff enthaltende Melierfasern oder einen den Lumineszenzstoff enthaltenden Sicherheitsfaden zugeführt wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Lumineszenzstoff dergestalt an verschiedenen Stellen des Wertdokuments aufgebracht oder eingebracht wird, dass ein räumlicher Code entsteht.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)